

## **Prior Art:**

**Publication No.: DE 102 47 848.1:**

### **Examination Report:**

#### **DE 3932816 A1**

The invention relates to the use of crosslinked polymer microparticles having an average particle size of at most 5  $\mu\text{m}$  and a glass transition temperature ( $T_g$ ) of at least +30 DEG C. in aqueous paint preparations as filler and/or as partial substitute of white pigments, in particular of titanium dioxide. Among other things, the corresponding paints show increased spreading power, less tendency for sedimentation and reduced crater formation.

**This Page Blank (uspto)**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3932816 A1**

②① Aktenzeichen: P 39 32 816.3  
②② Anmeldetag: 30. 9. 89  
②③ Offenlegungstag: 11. 4. 91

⑤① Int. Cl. 5:

**C 08 L 63/00**

C 08 J 3/03  
C 08 K 5/17  
C 09 D 17/00  
C 09 D 5/02  
C 09 D 5/44  
C 09 D 163/00  
// (C08J 3/24,  
C08L 63:00,  
C08K 5:17)C08G 18/5  
B,C09D 7/02

**DE 3932816 A1**

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Hönel, Michael, Dr.; Walz, Gerd, Dr., 6200  
Wiesbaden, DE; Ziegler, Peter, Dr., 6500 Mainz, DE;  
Kubillus, Uwe, Dr., 6200 Wiesbaden, DE

⑤② Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 23 45 033  
DE 38 30 626 A1  
DE 36 22 710 A1  
DE-OS 36 06 512  
DE-OS 27 53 861  
DE 26 53 434 A1  
DE-OS 24 37 813  
DE-OS 24 07 568  
DE-OS 24 04 978  
US 38 36 495

US. 37 37 404  
EP. 02 59 181 A2  
EP 01 02 196 A1  
EP 2 67 762  
EP 16 733

Derwent Referat Nr. 329519/50, 1986, der  
JP 61-246264;

⑤④ Verwendung von vernetzten Polymermikroteilchen in Lacken als Füllstoffersatz und/oder als vernetzender Füllstoff

Die Erfindung betrifft die Verwendung von vernetzten Polymermikroteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 5 µm und einer Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von mindestens +30°C in wäßrigen Lackzubereitungen als Füllstoff und/oder als teilweiser Ersatz von Weißpigmenten, insbesondere von Titandioxid.

Die entsprechenden Lacke zeigen u. a. eine erhöhte Ergiebigkeit, geringere Sedimentationsneigung und verringerte Kraterbildung.

**DE 3932816 A1**

## Beschreibung

Der Zusatz von Weißpigmenten, wie Titandioxid, zur Farbaufhellung und als Füllstoff in Lacken, insbesondere wäßrigen Elektrottauchlacken und Füllerlacken für den Autosektor ist hinreichend bekannt. Nachteilig ist dabei unter anderem, daß durch das relativ hohe spezifische Gewicht mancher Weißpigmente, insbesondere des Titandioxids, das (spezifische) Gewicht des Lackes und des daraus erhaltenen Lackfilmes recht beträchtlich ist und die Ergiebigkeit des Lackes nicht immer befriedigt. Außerdem liegt insbesondere bei Titandioxid der Preis recht hoch. Hinzu kommt noch, daß die Sedimentationsneigung derartiger Lacksysteme für praktische Einsatzzwecke häufig störend und die Einbindung der Weißpigmente in den gehärteten Lackfilm nicht immer ausreichend ist.

Es bestand daher das Bedürfnis, diese Nachteile ganz oder zumindest teilweise zu beseitigen und insbesondere die Weißpigmente, vor allem Titandioxid, in Lacken zumindest teilweise durch spezifisch leichtere, preiswertere Stoffe zu ersetzen, ohne dabei Eigenschaften des Lackes, wie Applikations- und Verlaufeigenschaften sowie Steinschlagbeständigkeit, Korrosionsschutz und Zwischenschichthaftung zu verschlechtern.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung die Verwendung von vernetzten Polymermikroteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 5 µm und einer Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von mindestens +30°C als Füllstoff und/oder als teilweiser Ersatz von Weißpigmenten in wäßrigen Lackzubereitungen vor.

Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf eine flockungsstabile wäßrige Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen mit mittleren Teilchengrößen von höchstens 5 µm, einem Gehalt an vernetzten Polymermikroteilchen von mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion einer Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von mindestens +30°C, wobei die vernetzten Polymermikroteilchen hergestellt worden sind durch Umsatz von epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) mit Polyaminen (b), und wobei die Funktionalität von (a) größer als eins und von (b) gleich oder größer als zwei ist.

Schließlich hat die Erfindung auch wäßrige, gegebenenfalls Weißpigmente und andere übliche Lackadditive enthaltende Lackzubereitungen zum Gegenstand, welche die obigen wäßrigen Dispersionen oder die daraus isolierten vernetzten Polymermikroteilchen enthalten.

Die vernetzten Polymermikroteilchen (Mikrogele) dienen, wie erwähnt, erfindungsgemäß zum teilweisen Ersatz von Weißpigmenten in Lacken, insbesondere solchen auf Wasserbasis, sowie teilweise auch als vernetzende Füllstoffe und als Füllstoff für Transparentlacke.

Die Weißpigmente besitzen vorzugsweise eine überwiegend sphärische Teilchenform und ein spezifisches Gewicht von mindestens 2,0, im allgemeinen von mindestens 4 g/cm<sup>3</sup>. Insbesondere handelt es sich hierbei um Titandioxid. Daneben kommen auch basisches Bleisilikat, Lithopone, Zinkoxid, Bentone, Zinksulfid und Füllstoffe wie Talkum, Kaolin, Glimmer, Feldspat, BaSO<sub>4</sub> (blanc fixe), CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> und CaO in Frage. Da die erfindungsgemäß eingesetzten Mikrogele gleichfalls eine überwiegend sphärische Teilchenform aufweisen, tritt durch den teilweisen Ersatz, der zumeist 10–100 Gew.-%, vorzugsweise 15–90 Gew.-% und insbesondere 22–85 Gew.-% der ansonsten vorhandenen Weißpigment-(Titandioxid)menge beträgt, keine größere Änderung der rheologischen Eigenschaften des Lacksystems ein.

Als Lacke auf Wasserbasis — was hier bedeuten soll, daß diese höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf Wasser, an üblichen Lacklösemitteln enthalten — kommen vor allem die gebräuchlichen Elektrottauchlacke für die Grundierung von Fahrzeugkarosserien in Frage. Derartige Elektrottauchlacke, bei denen als Bindemittelharze zumeist kationische Epoxidaminaddukte, Polyurethane bzw. Polyharnstoffe, Polyester und gemischte Addukte bzw. Kondensate dienen, sind beispielsweise in den DE-Offenlegungsschriften 36 44 371, 37 26 497 und 38 09 655 sowie in den EP-Offenlegungsschriften 2 34 395 und 3 01 293 beschrieben. Weitere hierfür geeignete Harze sind im Journal of Coatings Technology, Vo. 54, No. 686, (1982), S. 33 bis 41 ("Polymer Compositions for Cationic Electrodepositable Coatings") offenbart, worauf gleichfalls Bezug genommen wird.

Andere Lacksysteme, in den Weißpigmente erfindungsgemäß durch Mikrogele partiell ersetzt werden können, sind die bekannten Füllerlacke, die vor allem in der Fahrzeugindustrie als Schicht zwischen Grundierung und Decklacke aufgebracht werden und einerseits zum Ausgleich von Unregelmäßigkeiten in der Grundierung dienen, wodurch ein einwandfreies Aussehen des Decklackes gewährleistet werden soll, andererseits eine Verbesserung des Steinschlagschutzes der Gesamtlackierung bewirken (vgl. hierzu OMYA; Technische Mitteilung Nr. 316: "Wasserverdünnbare Füller für industrielle Anwendungen" und EP-OS 2 49 727). Als Bindemittelharze für wäßrige Füllerlacke kommen Bindemittel gemäß der EP-OS 2 49 727 und EP-OS 2 69 828 in Betracht und bevorzugt Polyurethanharze, wie in der DE-Patentanmeldung 38 28 157 beschrieben.

Der Zusatz der Mikrogele zum Lack kann bevorzugt in Form einer wäßrigen, vorzugsweise flockungsstabilen Dispersion oder auch in Form des isolierten Mikrogels erfolgen, wobei die Isolierung des Mikrogels aus der Dispersion nach bekannten Methoden, wie Elektrolytfällung, Sprühtrocknung oder Zentrifugieren geschieht. Auch für die Art der Zugabe des Mikrogels (isoliert oder als Dispersion) zum Lack bieten sich mehrere Möglichkeiten an: zum einen kann die Zugabe bereits zur Bindemittelharz-Dispersion erfolgen oder aber das Mikrogel wird zunächst der Pigmentpaste, welche in bekannter Weise aus Pigmentpastenharzen und den üblichen Lackadditiven (Pigmente, Füllstoffe, Katalysatoren und dgl.) besteht, vor, während oder bevorzugt nach der sogenannten Pigmentanreißung beigemischt und die Pigmentpaste wird dann der Bindemittelharz-Dispersion zugegeben. Des weiteren kann das Mikrogel auch, wenngleich weniger bevorzugt, dem Lack zugegeben werden.

Die durchschnittliche Teilchengröße (Primärkorngöße) der erfindungsgemäßen Mikrogele liegt vorzugsweise unterhalb von 2 µm und insbesondere zwischen 0,3 und 1,0 µm, und die Glasübergangstemperaturen (der isolierten Mikrogele) betragen vorzugsweise mindestens 30°C und insbesondere 60 bis 140°C. Das spezifische Gewicht ist im allgemeinen vergleichbar demjenigen des eingesetzten Bindemittelharzes und ist im allgemeinen

kleiner als 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

Im Falle der bevorzugt verwendeten (wäßrigen) flockungsstabilen Mikrogeldispersionen liegt der Gehalt an Mikrogel zumeist bei 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 40 bis 65 Gew.-% und insbesondere bei 45 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion. Die Viskosität der Mikrogeldispersionen liegt zwischen 20 bis 6000 mPas und vorzugsweise zwischen 100 und 3000 mPas und insbesondere 200 und 2000 mPas (gemessen nach Ubbelohde bei 25°C).

Unter flockungsstabil sei dabei verstanden, daß diese Dispersionen auch während mehrerer Tage, zumeist auch während mehrerer Wochen keine (irreversiblen) Sedimentationserscheinungen zeigen und einen Siebrückstand von kleiner als 50 mg/l, vorzugsweise von 0 bis 30 mg/l (Filtration über 30 µm Maschenweite) aufweisen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Mikrogele vernetzungsaktive Zentren, die aber bei Raumtemperatur noch nicht wirksam sind. Genannt seien hier beispielsweise Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen, Carboxylgruppen, verkappte Isocyanatgruppen (Urethangruppen) etc. oder Gemische davon; siehe hierzu auch W.E. Funke, J. of Coatings Technol., Vol. 60 (No. 767), S. 67—76 (1988). Auf diese Weise wird das Mikrogel durch Härtung bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators, besonders fest in den gehärteten Lackfilmen eingebaut und wirkt auch selbst als Vernetzer (vernetzender Füllstoff). Bei gleichzeitiger Anwesenheit beispielsweise von Hydroxylgruppen und/oder prim. und/oder sek. Aminogruppen sowie von verkappten Isocyanatgruppen sind die Mikrogele sogar selbstvernetzend.

Die als vernetzungsaktive Zentren bevorzugt vorhandenen verkappten Isocyanatgruppen werden in üblicher Weise über teilverkappte Polyisocyanate in das Mikrogel eingeführt. Dies kann beispielsweise bereits bei den Vorstufen des Mikrogels, z. B. bei den Polyepoxiden im Falle der bevorzugten Mikrogele, auf Epoxidbasis, erfolgen oder erst bei dem fertigen Mikrogel. Voraussetzung ist dabei naturgemäß, daß die Vorstufen oder das fertige Mikrogel für die Reaktion mit dem teilverkappten Polyisocyanat geeignete Gruppen enthält. Als Polyisocyanat sind die auf dem Polyurethan- bzw. Lackgebiet bekannten Polyisocyanate, beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate einsetzbar. Typische Beispiele für die derartige Polyisocyanate sind: Xylylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Triphenylmethyl-4,4'-triisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Polyphenylpolymethylisocyanat, 2,2,4(2,4,4)-Methylcyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethyl-diisocyanat, Diethylfumarhexylisocyanat, Bis-(3-Methyl-4-isocyanatocyclohexyl)-methyn, 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, der Methylester des Lysindiisocyanats, das Biuret des Hexamethylendiisocyanats, Diisocyanate dimerer Säuren, 1-Methyl-benzol-2,4,5-triisocyanat, Bisphenyl-2,2,4'-triisocyanat, das Triisocyanat aus 3 Mol Hexamethylendiisocyanat und 1 mol Wasser mit 16% NCO-Gehalt und weitere, wenigstens zwei NCO-Gruppen pro Molekül enthaltende Verbindungen, vorzugsweise Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat sowie Tri- und Tetramethylhexamethylendiisocyanat, insbesondere aber 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat oder Gemische dieser Verbindungen.

Neben diesen einfachen Polyisocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisen.

Geeignete Polyisocyanate sind schließlich auch die bekannten, endständige Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate mit überschüssigen Mengen an organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zugänglich sind.

Die Verkappungsmittel sollen so beschaffen sein, daß sie bereits unter den bevorzugten Härtungstemperaturen von 130 bis 180°C, gegebenenfalls in Gegenwart der hierfür bekannten Katalysatoren, wieder abspalten.

Beispiele für derartige Verkappungsmittel sind: aliphatische, cycloaliphatische oder alkylaromatische (einwertige) Alkohole, zum Beispiel niedere aliphatische Alkohole wie Methyl-, Ethylalkohol, die verschiedenen Propyl-, Butyl- und Hexylalkohole, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Decylalkohol und ähnliche; Methoxy-, (1- bzw. 2-)propanol; ferner ungesättigter Alkohole wie Allylalkohole, Propargylalkohole, cycloaliphatische Alkohole wie Cyclopentanol, Cyclohexanol, alkylaromatische Alkohole wie Benzylalkohol, 2-Pyridinylcarbinol, Methyl- sowie p-Methoxy- und p-Nitrobenzylalkohol und Monoäther von Glykolen, wie Ethylen-glykolmonoethyläther, -monobutyläther und ähnliche. Weitere Verkappungsmittel sind Ketoxime, zweckmäßigerweise mit 3 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen, wie Acetonoxim, Methyl-ethylketonoxim (= Butanonoxim), Hexanonoxim (wie Methyl-Butylketonoxim), Heptanonoxim (wie Methyl-n-Amylketonoxim), Octanonoxim und Cyclohexanonoxim, CH-acide Verbindungen wie Malonsäurealkylester, Acetessigester sowie Cyanessigester mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen in der Estergruppe, NH-acide Verbindungen wie Caprolactam, Pyrazole, Aminoalkohole wie Diethylethanolamin und spezielle Amine, wie Dibutylamin. Bevorzugt sind hierbei 2-Ethylhexanol, Butyldiglykol, Butylglykol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Pyridinylcarbinol, Butanonoxim.

Die erfindungsgemäß verwendeten Mikrogele werden bevorzugt durch Umsatz epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) mit Polyaminen (b) hergestellt, wobei die Funktionalität bei (a) größer als eins, vorzugsweise 2—10, und insbesondere 2—3 und von (b) im statistischen Mittel zwei oder größer als zwei, vorzugsweise 2,1 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 ist. Vorzugsweise erfolgt dabei dieser Umsatz von (a) und (b) im wäßrigen Milieu. Anstelle der epoxygruppenhaltigen Verbindungen können — wenngleich weniger bevorzugt — auch die entsprechenden cyclocarbonatgruppenhaltigen Verbindungen eingesetzt werden, die aus ersteren in bekannter Weise durch Umsatz mit CO<sub>2</sub> erhalten werden (vgl. hierzu die DE-Offenlegungsschriften 37 26 497, 36 44 373 und 36 44 372).

Das Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  (Zahlenmittel, bestimmt mit der Gelchromatographie, PS-Standard), von (a) sollte im allgemeinen zwischen 100 und 10 000, vorzugsweise zwischen 150 und 3500 liegen und das Epoxid-Äquivalentgewicht zwischen 100 und 10 000, vorzugsweise 150 und 1500. Die Epoxidgruppen sind vorzugsweise endständig, jedoch können in manchen Fällen auch Verbindungen als Komponente (a) eingesetzt werden, welche diese Gruppen in statistischer Verteilung über die Molekülkette enthalten und die durch Emulsions-Co-

polymerisation unter Verwendung von olefinisch ungesättigten, diese Epoxydgruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt werden können, wie z. B. Glycidylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure.

Geeignete epoxygruppenhaltige Verbindungen (a) sind Polyepoxide mit im Mittel mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül. Diese Epoxidverbindungen können dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und auch Hydroxygruppen aufweisen. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- oder Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Äthergruppierungen und ähnliche.

Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Epoxidverbindungen um Polyglycidylether auf Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen, Polyetherdiole, Phenolen, Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren). Die Epoxidäquivalentgewichte dieser Epoxidverbindungen liegen vorzugsweise zwischen 150 und 2000, insbesondere zwischen 170 und 500. Als mehrwertige Phenole sind beispielsweise zu nennen: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Isomergemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-äthan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxy-tert.-butylphenyl)-2,2-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon u. a. sowie die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen. Bisphenol A ist hierbei besonders bevorzugt.

Auch die Polyglycidyläther von mehrwertigen Alkoholen sind geeignet. Als Beispiele derartiger mehrwertiger Alkohole seien Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Polyoxypropylenglykole ( $n = 1 - 10$ ), 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin und Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan genannt.

Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren verwendet werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäuren, Bernsteinsäure, Polyglykoldisäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Dodecylbernsteinsäure, Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierte Linolensäure, erhält. Beispiele sind Adipinsäurediglycidylester, Phthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

Eine ausführliche Aufzählung der geeigneten Epoxidverbindungen findet sich in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A.M. Paquin, Springer Verlag, Berlin 1958, Kapitel IV und in Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Chapter 2. Es können auch Mischungen von mehreren Epoxidverbindungen verwendet werden oder auch Gemische von Polyepoxid — mit Monoepoxidverbindungen.

Diese epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) werden bevorzugt in Form von flockungsstabilen, wäßrigen Dispersionen eingesetzt, wobei die Flockungsstabilität durch externe Emulgatoren (vgl. u. a. US-PS 41 22 067 und EP-OS 81 163) oder bevorzugt durch innere, statistisch in (a) eingebaute Emulgatoren hergestellt wird. Im letzteren Falle spricht man auch von selbstemulgierenden Polyepoxiden. Diese besitzen in der Regel ein Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 10 000 und stellen Kondensationsprodukte dar aus

α) 50 bis 80 Gew.-% einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000,

β) 35 bis 17 Gew.-% eines aromatischen Polyols und

γ) 15 bis 3 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einem aliphatischen Polyol mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 200 bis 20 000, einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000 sowie gegebenenfalls aus einem Mono- und/oder Polyisocyanat, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen zu den Epoxidgruppen 1 : 0,85 bis 1 : 3,5, vorzugsweise 1 : 0,85 bis 1 : 1,5 oder 1 : 1,8 bis 1 : 3,5, ist, die Menge an gegebenenfalls vorhandenen Mono- und/oder Polyisocyanaten 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge aus aliphatischem Polyol und Epoxidverbindung, beträgt, und das Epoxidäquivalentgewicht dieses Kondensationsproduktes zwischen 200 und mindestens 50 000, vorzugsweise zwischen 400 und 10 000 oder bei mindestens 100 000, liegt.

Beispiele für derartige selbstemulgierenden Polyepoxide (a) und entsprechende Dispersionen sind in den DE-Offenlegungsschriften 36 43 751 und 38 20 301 sowie in der EP-Offenlegungsschrift 51 483 beschrieben, auf die hier bezug genommen wird.

Die wäßrigen Dispersionen der Polyepoxide (a) können gegebenenfalls bereits übliche Lack-Additive, wie u. a. Härter (z. B. vollverkappte Polyisocyanate) enthalten.

Wie bereits weiter oben erwähnt, besitzen diese Polyepoxide (a) gegebenenfalls bereits vernetzungsaktive Zentren, insbesondere Hydroxylgruppen und/oder verkappte Isocyanatgruppen.

Die Polyamine (b) weisen vorzugsweise eine Funktionalität von größer als zwei, insbesondere von 3 bis 8 auf, wobei eine primäre Aminogruppe gegenüber (a) difunktionell wirkt, da sie mit einer Epoxidgruppe zweifach reagieren kann. Bevorzugt ist das Polyamin wasserlöslich. Neben primären und/oder sekundären Aminogruppen entsprechend der obigen Funktionalität kann (b) noch andere Gruppen enthalten, wie verkappte (primäre) Aminogruppen (Ketimingruppen), tertiäre Amino-, OH-, SH-Gruppen sowie Amidgruppen (Polyamidoamin). Als Polyamine (b) sind auch andere für Epoxidharze bekannte Härter, wie Mannich-Basen, Addukte von Aminen an Polymere, wie Polyepoxide, sowie Melaminderivate, Piperazine und dgl. verwendbar. Es können auch Gemische verschiedener Polyamine (b) eingesetzt werden, insbesondere bei Verwendung von Aminen mit verkappten Aminogruppen, um die mittlere Funktionalität auf den gewünschten Wert einzustellen.

Als Beispiele für derartige Polyamine (b) seien hier genannt: Isophorondiamin, das Addukt aus 1 mol Isophorondiamin und 1 mol Acrylnitril; Ethylendiamin, Diethylentriamin und höhere Homologe, wie z. B. Pentaethylen-

hexamin; Hexamethyldiamin; 2-Methylpentamethyldiamin; Trimethylhexamethyldiamin; Bishexamethylen-triamin-, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminopropylamin; weiterhin Amine, wie sie in der DE 36 44 371 beschrieben sind; 2-Ethylhexylamin, Triacetondiamin, N-Methyldipropylentriamin, das Umsetzungsprodukt von 2 mol MIBK mit 1 mol Triethylentetramin, etc. Ganz besonders bevorzugt sind dabei m-Xylylendiamin und Bishexamethylen-triamin.

Bezüglich weiterer geeigneter Polyamine sei auf die bereits erwähnte DE-Offenlegungsschrift 38 20 301 verwiesen.

Zur Herstellung einer wäßrigen Mikrogeldispersion aus (a) und (b) wird die Polyepoxiddispersion, deren mittlere Teilchengröße zweckmäßiger nicht mehr als 1,0 µm, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 µm beträgt, im allgemeinen bei etwa 20 bis 80°C vorgelegt und das Polyamin (b) während beispielsweise 15 bis 90 Minuten eingetragen. Anschließend wird diese Mischung für einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 6 Stunden bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, in der Regel bei ca. 20 bis 100°C, unter guter Rührung gehalten. Die Menge an (b) richtet sich dabei nach dem Epoxidäquivalentgewicht der Epoxidharzdispersion derart, daß 25 bis 100% der Epoxidäquivalente mit Amin umgesetzt werden, vorzugsweise 50 bis 100% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 100%. Die so erhaltenen Mikrogel-Dispersionen, denen evtl. noch weitere Lackadditive, wie weitere Füllstoffe, Pigmente, Katalysatoren und dgl. zugegeben werden können, sind äußerst flockungsstabil und zeigen während mehrerer Tage keine Sedimentation; die Teilchengröße ist zumeist höchstens 5 µm, vorzugsweise kleiner als 2 µm und insbesondere kleiner als 1 µm.

Diese Mikrogel-Dispersionen bzw. die daraus isolierten Mikrogele zeigen eine ausreichende Feinheit, die einen Einsatz ohne weiteres Anreiben bzw. Vermahlen ermöglicht; sie können daher direkt als wäßrige Dispersion eingesetzt werden und ermöglichen demgemäß eine stark vereinfachte Handhabung und ein Einstellen eines in Grenzen variablen Pigment-Bindemittelverhältnisses (PBV). Die bevorzugten Bereiche des Pigment-Bindemittel-Verhältnisses, wobei die Bezeichnung Pigment hier als Summe für alle anorganischen und organischen Pigmente, Füllstoffe und dgl. stehen soll, liegen bei 0,1 : 1 bis 1,5 : 1 und ganz besonders bevorzugt bei 0,15 : 1 bis 0,6 : 1 (Gewichtsteile = GT).

Bedingt durch die geringe Dichte ( $g \sim 1$ ) der Mikrogele zeichnen sich die Lacksysteme durch eine hohe Ergiebigkeit aus (zum Vergleich: Titandioxid  $g \sim 4$ ), d. h. das erzielbare Beschichtungsvolumen kann mit einer deutlich geringeren Pigmentgewichtsmenge erfolgen als mit anorganisch gefüllten Systemen.

Zusätzlich wurde gefunden, daß derartige Mikrogele auch einen hervorragenden Korrosionsschutz (560 h; ASTM-B 117-64; Salzsprühtest auf Bonder 132 — 20 µm Schicht; Unterwanderung am Schnitt < 1 mm) bewirken und die Kraterbildung vermindern.

#### Beispiele

Alle Mengenangaben sind in Gewichtsteilen.

Der Siebrückstand und die "L-Blechbeschichtung" wurden folgendermaßen bestimmt bzw. durchgeführt:

#### Siebrückstand

1 l der verdünnten Lacklösung wurde durch ein gewogenes Perlonsieb (Maschenweite 30 µm) gegossen. Das Sieb wurde dann mit deionisiertem Wasser nachgespült und nach Trocknung (1 h/125°C) gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Siebrückstand in mg auf 1000 ml Bad bezogen.

#### "L-Blech-Beschichtung"

Ein zinkphosphatiertes Stahlblech (zirka 10 × 20 cm) wurde am unteren Ende rechtwinklig gebogen (3 cm waagrechte Fläche) und im Beschichtungsbad so eingehängt, daß der waagrechte Schenkel des "L" etwa 15 cm unter der Oberfläche des Lackbades ist. Die Beschichtung erfolgte bei abgestellter Rührung und mit einer Beschichtungsdauer von 4 min. Nach Ende der Beschichtung verblieb das Blech noch 2 min im Bad. Anschließend wurde das Blech aus dem Bad genommen, nach weiteren 2 min mit Wasser gespült und eingebrannt. Das Blech wurde visuell hinsichtlich Verlauf, Glanz und Sedimentationserscheinungen beurteilt.

(1) Herstellung der Epoxidharzdispersionen analog dem in der DE-Patentanmeldung 38 20 301 (HOE 88/F 152) beschriebenen Verfahren

#### (1.1) Herstellung des Emulgators (Dispergiermittel)

4000 Teile PEG 4000 (ca. 1 mol, Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von ca. 4000; HOECHST AG) wurden mit 971 Teilen Toluol bei 130—140°C im Kreislauf entwässert. Anschließend wurde bei 100—120°C und Vakuum von Lösemittel befreit und mit 5,2 Teilen HBF<sub>4</sub> (50% in Wasser) versetzt. In diese gut gerührte Lösung wurden langsam bei 100—130°C 421 Teile Beckopox® EP 140 (ca. 1,15 mol, Diglycidylether von Bisphenol-A, EV-183, HOECHST AG) einlaufen gelassen und bis zu einem EV von ca. 10 000 bei dieser Temperatur gehalten.

#### (1.2) Herstellung der Epoxidharze

[A] Teile (s. nachfolgende Tabelle 1) obiger Lösung wurden in eine Mischung bestehend aus 366 Teilen

Beckopox® EP 140, 110 Teilen Bisphenol-A (ca. 0,48 mol) und 0,68 Teilen Triphenylphosphin eingetragen, anschließend wurde auf 150–180°C erhitzt und bis zu einem Epoxydequivalentgewicht (EV) im Bereich von a bis b (s. Tabelle 1) auf dieser Temperatur gehalten.

### (1.3) Herstellung vernetzungsaktiver Epoxidharze

Zu der unter (1.2) erhaltenen Epoxidharzschmelze werden 596 Teile Verbindung (3.1) (ca. 1,9 Äquivalente NCO) bei 80–100°C während 30–60 min einlaufen gelassen und bis zu einem % NCO-Wert von praktisch 0 auf dieser Temperatur gehalten (ca. 28,5% TDI/Festharz). EV = a bis b (s. Tabelle 1).

### (1.4) Herstellung von Epoxidharzen mit zugemischtem vollverkappten Polyisocyanat (vernetzungsaktiver Zumischhärter: ca. 12,2% TDI/Festharz

Zu der unter (1.2) erhaltenen Epoxidharzschmelze wurden 416 Teile Verbindung (3.2) bei 80–100°C während 20–40 min eingetragen und auf dieser Temperatur gehalten, bis eine blanke, homogene Lösung erreicht war; anschließend wurde im Vakuum bei 80°C das Lösemittel abgezogen. EV = a bis b (s. Tabelle 1).

### (2) Herstellung der Dispersion

Danach wurden die Harzschmelzen (1.2) bis (1.4) mit [B] Teilen Methoxypropanol-2 bei 80–120°C verdünnt und bei guter Rührung und 60–80°C durch Einbringen von [C] Teilen entionisiertem Wasser dispergiert und über einen Siebsack mit 70 µm Maschenweite filtriert.

Tabelle 1

(dn)	Dis- persion	Harz- schmelze	Teile [A]	[B]	[C]	EV <sub>1</sub>	EV <sub>2</sub>	FK(%)	mPas (25°C)
			a bis b						
< 1 µm	(2.1)	(1.2) 529T	53	120	368	505–525	970–1000	51–53	1500–2000
< 2 µm	(2.2)	(1.3) 1222T	150	300	922	1160–1190	2320–2380	49–51	1800–2500
< 2 µm	(2.3)	(1.4) 867T	100	200	667	820–840	1640–1680	49–51	2000–2700

dn = mittlere Teilchengröße

FK = Festkörper (1 g; 1 h, 125°C)

EV<sub>1</sub> = Harzschmelze

EV<sub>2</sub> = Dispersion

### (3) Herstellung der (teil-)verkappten Polyisocyanate

(3.1) Zu 174 Teilen Desmodur® T 80 (80% 2,4-, 20% 2,6-Toluylendiisocyanat; ca. 1 mol) wurden bei 40–60°C während 60–120 min 124 Teile (1,05 mol) Butylglykol und 0,3 Teile Dibutylzinnlaurat (DBTL) einlaufen gelassen und anschließend bis zu einem %-NCO-Wert von ca. 12,8–13,5 bei dieser Temperatur gehalten.

(3.2) Zu 298 Teilen der Verbindung (3.1) in 146 Teilen Toluol wurden portionsweise 42,4 Teile Trimethylolpropan eingebracht und bei 80°C bis zu einem %-NCO-Wert von praktisch 0 umgesetzt (ca. 70%ig, 51% TDI).

### (4) Herstellung der Mikrogel-Suspension

[D] Teile (s. nachfolgende Tabelle 2) der Dispersion gemäß (2.1) bis (2.3) wurden bei 40 bis 80°C mit [E] Teilen Amin (Tabelle 2) umgesetzt bis ein EV von > 100 000 erreicht war. Anschließend wurde mit [F] Teilen entionisiertem Wasser auf 50% Festkörper eingestellt.



Tabelle 2

Mikrogel-Suspension	Dispersion	Teile [D]	[E]	[F]	Amin	$\bar{n}_D(\mu m)$	% TDI fest	Disp.	T <sub>g</sub> <sup>*)</sup> (°C)
(4.1)	(2.1)	985	34	73,4	mXDA	< 1	0	0	83
(4.2)	(2.1)	985	43	82,4	BisH	< 2	0	0	80
(4.3)	(2.2)	2350	34	34	mXDA	< 1	27,7	13,85	55
(4.4)	(2.2)	2350	43	43	BisH	< 2	27,5	13,75	53
(4.5)	(2.3)	1660	34	34	mXDA	< 2	11,7	5,85	90

\*) Die Glasübergangstemperatur wurde an den durch Elektrolytfällung (2 Teile 0,5 N MgSO<sub>4</sub>-Lösung auf 1 Teil Disp.) mit E-Wasser gereinigten, isolierten Mikrogele, die anschließend bei 30°C (auf Gewichtskonstanz) im Vakuumofen getrocknet wurden, mittels DSC bestimmt. In den überstehenden klaren Lösungen konnten keine Amine nachgewiesen werden.

mXDA = m-Xylylendiamin (HAV f34)  
 BisH = Bishexamethylendiamin (HAV f43)  
 HAV = Aminoäquivalentgewicht  
 DSC = Differential-scanning-calorimetry

Die isolierten Mikrogele waren in den getesteten organischen Lösemitteln (Methoxy-(Ethoxy-)propanol-2, Mischung aus Texanol/Butylglykol (1/1), Ethanol, Dimethyldiglykol) nicht löslich. Eine wäßrige Suspension der Mikrogele zeigte bei Zusatz wassermischbarer organischer Lösemittel ein Anwachsen von  $\bar{n}_D$  auf einen konstanten Endwert, um bis zu 30% (Quellen der Mikrogele), während 2 Wochen.

#### (5) Prüfung der erfindungsgemäßen Mikrogele

##### (5.1) Bereitung der Bindemittel-Dispersion.

(5.1.1) Analog der EP-Offenlegungsschrift 86, Beispiel 31, wurde ein Epoxidaminaddukt hergestellt:

210 Teile Diethanolamin, 102 Teile N,N-Dimethylaminopropylamin und 636 Teile eines Adduktes aus 1 mol 2-Methylpentamethylendiamin und 2 mol Glycidylester der Versäure (Cardura® E10 von Shell) wurden zu 3400 Teilen Bisphenol-A-Epoxidharz (Äquivalentgewicht ca. 480) in 2341 Teilen Methoxypropanol-2 (ca. 65%ig) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden unter Rühren bei 60 bis 90°C und dann eine Stunde bei 120°C gehalten.

Hydroxylzahl: ca. 155 mg KOH/g Festharz  
 Aminzahl: ca. 77 mg KOH/g Festharz

(5.1.2) [A] Teile (s. nachfolgende Tabelle 3) Bindemittellösung (5.1.1) wurden mit [B] Teilen Härterlösung (3.2), 5 Teilen Texanol, 1,5 Teilen 2-Ethylhexanol und 2,3 Teilen 50%iger wäßriger Ameisensäure (meq ~ 25) vermischt und im Vakuum (bis zu 20 mbar) bei Temperaturen bis zu 80°C auf ca. 90% Festkörper eingeeengt. Anschließend wurde mit 139 Teilen entionisiertem Wasser bei guter Rührung eine 40%ige Dispersion hergestellt:

Tabelle 3

Bindemittel-Dispersion	Teile [A]	[B]	$\bar{n}_D(\mu m)$	$\bar{d}_w(\mu m)$	% TDI/Bindemittel
(5.1.3)	123,7	28,0	240	560	10,0
(5.1.4)	120,6	32,7	216	500	0

(5.2) Herstellung eines Pastenharzes und Bereitung einer Pigmentpaste (analog EP-Patentanmeldung 89 113 521.2 (HOE 88/F 183), Beispiel I. B):

a) Zu einer Lösung von 204 Teilen (2 mol) N,N-Dimethylaminopropylamin in 1224 Teilen Ethoxypropanol wurden bei 60–80°C während einer Stunde 1708 Teile (4 mol) Denacol® EX-145 (Phenol-(EO)<sub>3</sub>-glycidylether) einlaufen gelassen und anschließend bei 80–1200°C gehalten, bis eine Ep-Zahl von praktisch 0 erreicht war (Aminzahl ca. 117 mg KOH/g Feststoff; ca. 60%ig).

Zu dieser Lösung wurden 72 Teile E-Wasser und 400 Teile Milchsäure (90%ig) unter Kühlen einlaufen gelassen und anschließend mit 128 Teilen Butylglykol auf 60% verdünnt.

b) 1280 Teile (2 Äquiv. Epoxid) von Beckopox® SEP 311 (75%ig von Xylol) wurden auf 80°C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden während einer Stunde 1184 Teile des Urethans (5.2.d) (75%ig) einlaufen gelassen und bei 80°C gehalten bis der %-NCO-Wert praktisch 0 war. Anschließend wurde im Vakuum vom Lösungsmitte befreit und mit 1232 Teilen Ethoxypropanol auf ca. 60% verdünnt.

c) In die unter (5.2.b) erhaltene Lösung wurde (5.2.a) eingetragen und bei 60–80°C gehalten bis eine Säurezahl und Ep-Zahl von praktisch 0 erreicht wurde.

d) Zu 348 Teilen Desmodur® T 80 (80% 2,4-, 20% 2,6-Toluyldiisocyanat) in 296 Teilen Xylol wurden bei

Scanned  
2  
5  
1  
7  
/  
10  
0  
0  
6  
15  
  
20  
  
25  
  
30  
  
35  
  
40  
  
45  
  
50  
  
55  
  
60  
  
65

## DE 39 32 816 A1

40—60°C 540 Teile iso-Octadecylalkohol und 0,9 Teile DBTL während 1 Stunde einlaufen gelassen und anschließend bis zu einem %-NCO-Wert von ca. 9,5 bei dieser Temperatur gehalten (ca. 75%ig).

Aus der Pastenharz-Lösung entsprechend Beispiel (5.2.c) wurden gemäß der nachstehenden Formulierung Pigmentpasten hergestellt:

[A] Teile (s. nachfolgende Tabelle 4) Pastenharzlösung (60%ig) wurden mit 8,82 Teilen Dibutylzinnoxid versetzt und bei 40—60°C während einer Stunde gut homogenisiert, anschließend wurde mit 10,30 Teilen basischer Bleisilikatpaste (75%ig in Wasser), 2,94 Teilen Farbruß Printex® 25 und [B] Teile Titanoxid RSE 50 versetzt, gut homogenisiert, anschließend mit E-Wasser auf Mahlviskosität versetzt und auf einer Perlenmühle vermahlen (s. o. DE-Offenlegungsschrift P 37 26 497). Diese Pigmentvorpaste wurde anschließend mit [C] Teilen Mikrogel-Suspension auf einem Dispergiergerät abgemischt und mit E-Wasser auf FK % Festkörper eingestellt. Die Pasten wurden über ein Sieb mit 50 µm Maschenweite filtriert:

Tabelle 4

Paste	Mikrogele-Suspension	GT A	B	C	PBV (GT) Paste/Bad	Paste % GT Mikrogele	Paste x	FK (%)	5
a	(5.2.1) (4.1)	32,0	92,9	65,8	7,7 : 1 0,35 : 1	22,2	0,5	65	10
	(5.3.2) (4.1)	32,0	23,7	105,4	5,1 : 1 0,06 : 1	53,3	0,8	65	
b	(5.2.3) (4.1)	23,0	11,0	75,6	5,1 : 1 0,17 : 1	53,3	0,8	65	15
c	(5.2.4) (4.1)	38,8	93,8	66,6	6,4 : 1 0,35 : 1	22,2	0,5	65	
	(5.2.5) (4.1)	38,8	24,0	106,4	4,3 : 1 0,24 : 1	53,3	0,8	65	20
d	(5.2.6) (4.1)	79,7	4,8	311,2	3,8 : 1 0,4 : 1	84,5	0,95	55	
e	(5.2.7) (4.1)	70,0	14,2	410,4	5,8 : 1 0,55 : 1	84,5	0,95	55	25
	(5.2.8) (4.2)	32,0	92,9	65,8	7,7 : 1 0,35 : 1	22,2	0,5	65	
	(5.2.9) (4.3)	35,0	36,7	134,3	6,0 : 1 0,3 : 1	53,2	-	65	30
	(5.2.10) (4.5)	31,4	7,2	318,0	10 : 1 0,45 : 1	84,4	-	55	
	(5.2.11) Vergleichspaste a)	32,0	208,2	-	12 : 1 0,55 : 1	-	-	75	35
	(5.2.12) Vergleichspaste b)	23,0	143,4	-	12 : 1 0,40 : 1	-	-	75	
	(5.2.13) Vergleichspaste c)	38,8	210,3	-	10 : 1 0,55 : 1	-	-	75	40
	(5.2.14) Vergleichspaste d)	79,6	549,3	-	12 : 1 1,28 : 1	-	-	75	
	(5.2.15) Vergleichspaste e)	70,0	732,4	-	18 : 1 1,71 : 1	-	-	75	45

0 < x < 1, Substitutionsgrad des durch die Mikrogele (Mg) ersetzten Pigmentanteils (P) (volumenmäßig auf Titanoxid bezogen).

Tabelle 5

Prüfkombination 1000 T Dispersion	T	Paste
5.3.1	5.1.4	253,1 5.2.1
5.3.2	5.1.4	177,1 5.2.2
5.3.3	5.1.4	126,3 5.2.3
5.3.4	5.1.4	261,4 5.2.4
5.3.5	5.1.4	184,6 5.2.5
5.3.6	5.1.4	414,0 5.2.6
5.3.7	5.1.4	510,7 5.2.7
5.3.8	5.1.4	253,1 5.2.8
5.3.9	5.1.3	222,1 5.2.9
5.3.10	5.1.3	371,8 5.2.10
5.3.11	5.1.4	329,2 5.2.11
5.4.12	5.1.4	235,6 5.2.12
5.3.13	5.1.4	337,5 5.2.13
5.3.14	5.1.4	1233,2 5.2.14
5.3.15	5.1.4	1058,5 5.2.15
i. O.	= Beschreibung in Ordnung, keine Sedimentationserscheinungen.	
LM	= leichte Mattierung.	
M	= matt, leichte Sedimentationserscheinungen.	
S	= deutliche Sedimentationserscheinungen.	
u. i. O.	= deutliche Verlaufsstörungen, Filmunbrauchbarkeit.	

(5.3) Die Pasten wurden dann einem verdünnten Klarlack (25%ige wäßrige Lösung), der unter (5.1.4) und (5.1.6) beschriebenen K-ETL-Bindemittel-Dispersion unter Rühren zugesetzt und anschließend mit E-Wasser auf 18% Festkörper (1 h, 125°C), eingestellt (Prüfkombinationen Tabelle 5, PBV Tabelle 4). Die Prüfkombinationen wurden der kataphoretischen Abscheidung in einem offenen Glasgefäß unterworfen. Als Kathode diente phosphatiertes Stahlblech (Bonder® 26 der Chemetall) und als Anode, im Abstand von 5 bis 10 cm von der Kathode, blankes Stahlblech. Die Badtemperatur lag bei 32°C, die Abscheidedauer betrug 2 min.

Zusätzlich wurde nach 24 Stunden, 14 Tagen und 4 Wochen (Rühren bei Raumtemperatur) der Siebrückstand bestimmt und eine "L-Blech-Beschichtung" durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die beschichteten Bleche wurden bei 170°C, 20 min Ofentemperatur (Umluft) eingebrannt.

Tabelle 6

Prüfkomb.	Aufbruch [V]	Schicht- [µm] (300 V)	VDA-Wechseltest 10 Runden [mm] Unterwanderung	Siebrückstand [mg/l] nach			"L-Blech" nach		
				24h	14d	4wo	24h	14d	4wo
5.3.1	375	20	1-1,5	< 5	20	100	i.O.	i.O.	LM
5.3.2	375	21-23	1-1,2	10	30	50	i.O.	i.O.	i.O.
5.3.3	350	18-19	1-1,2	10	20	20	i.O.	i.O.	i.O.
5.3.4	375	17-18	1,2-1,5	5	30	60	i.O.	i.O.	i.O.
5.3.5	325	20-22	1-1,2	< 5	20	40	i.O.	i.O.	i.O.
5.3.6	325	22-23	1-1,2	20	20	60	i.O.	i.O.	LM
5.3.7	325	24-26	1-1,5	30	50	60	i.O.	i.O.	i.O.
5.3.8	375	20	1,5	< 5	20	30	i.O.	i.O.	i.O.
5.3.9	350	18-19	1,2-1,7	30	50	80	i.O.	LM	LM
5.3.10	325	18-20	1-1,5	50	80	100	i.O.	i.O.	M
5.3.11	350	18-19	1-1,5	50	80	100	i.O.	i.O.	LM
5.3.12	350	17-18	1,2-1,5	10	30	80	i.O.	i.O.	i.O.
5.3.13	350	18-20	1-1,5	20	50	90	i.O.	LM	LM
5.3.14	350	18-24*)	1,5-2,2	80	500	800	LM	S	u.i.O.
5.3.15	350	18-24*)	2-2,5	70	450	1000	S	u.i.O.	u.i.O.

\*) Film sehr wellig

#### Patentansprüche

1. Verwendung von vernetzten Polymermikroteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 5 µm und einer Glasübergangstemperatur (Tg) von mindestens +30°C in wäßrigen Lackzubereitungen als Füllstoff und/oder als teilweiser Ersatz von Weißpigmenten.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Weißpigment um Titandioxid handelt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den wäßrigen Lackzubereitungen um Elektrotacklacke oder um Füllerlacke, handelt.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,3 bis 1,0 µm liegt und die Glasübergangstemperatur 60 bis 140°C beträgt.
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen vernetzungsaktive Zentren enthalten.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als vernetzungsaktiven Zentren verkappte Isocyanatgruppen dienen, die unter den Härtingsbedingungen entkappen.
7. Verwendung nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen zusätzlich selbstvernetzend sind.
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen in Form einer flockungsstabilen, wäßrigen Dispersion eingesetzt werden, deren Gehalt an vernetzten Polymermikroteilchen mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, beträgt.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen durch Umsatz von epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) mit Polyaminen (b) im wäßrigen System hergestellt worden sind, wobei die Funktionalität von (a) größer als eins und von (b) gleich oder größer als zwei ist.
10. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) selbstemulgierend sind.
11. Verwendung nach Anspruch 9 und/oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamine (b) m-Xylylendiamin oder Bis-hexamethylendiamin sind.
12. Flockungsstabile, wäßrige Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen mit mittleren Teilchengrößen von höchstens 5 µm, einem Gehalt an vernetzten Polymermikroteilchen von mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, einer Glasübergangstemperatur (Tg) von mindestens +30°C, wobei die vernetzten Polymermikroteilchen hergestellt worden sind durch Umsatz von epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) mit Polyaminen (b) und wobei die Funktionalität von (a) größer als eins und von (b) gleich oder größer als zwei ist.
13. Wäßrige Dispersion gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) selbstemulgierend sind.
14. Wäßrige Dispersion gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die selbstemulgierenden epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) ein Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 10 000 aufweisen und

Kondensationsprodukte darstellen aus

- α) 50 bis 80 Gew.-% einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000
- β) 35 bis 17 Gew.-% eines aromatischen Polyols und
- γ) 15 bis 3 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einem aliphatischen Polyol mit einem mittleren Molekulargewicht ( $\bar{M}_w$ ) von 200 bis 20 000, einer Epoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000, sowie gegebenenfalls aus einem Mono- und/oder Polyisocyanat, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen zu den Epoxidgruppen, 1 : 0,85 bis 1 : 3,5 ist, die Menge an gegebenenfalls vorhandenen Mono- und/oder Polyisocyanat 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge aus aliphatischem Polyol und Epoxidverbindung, beträgt und das Epoxidäquivalentgewicht dieses Kondensationsproduktes zwischen 200 und mindestens 50 000 liegt. 5
- 15. Wäßrige Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidäquivalentgewicht der eingesetzten epoxygruppenhaltigen Verbindungen (a) 450 bis 2500 beträgt. 15
- 16. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 14 und/oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den aliphatischen Polyolen entsprechend (γ) um Polyalkylenglykole mit Molgewichten ( $\bar{M}_w$ ) von 600 bis 12 000 handelt.
- 17. Wäßrige Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der vernetzten Polymermikroteilchen 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, beträgt.
- 18. Wäßrige Dispersion nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Polymermikroteilchen vernetzungsaktive Zentren enthalten und gegebenenfalls selbstvernetzend sind. 20
- 19. Wäßrige, gegebenenfalls Weißpigmente enthaltende Lackzubereitungen, welche die wäßrigen Dispersionen gemäß mindestens einem der Ansprüche 12 bis 18 oder die daraus isolierten vernetzten Polymermikroteilchen enthalten. 25
- 20. Wäßrige Lackzubereitungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an vernetzten Polymermikroteilchen (Feststoff) 15 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Weißpigment, beträgt.

Scanned

2  
/  
1  
7  
/  
2  
0  
0  
6

— Leerseite —

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ ~~REFERENCE(S)~~ OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**